

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

XP-002176162

AN - 1998-094881 [09]
AP - JP19960162530 19960604
CPY - ASAH
DC - A14 A25 A26 A96 B04 J01 P34
DR - 0001-S 0001-U 0444-S 0444-U 0446-S 0446-U 0546-S 0546-U 0835-S 0835-U
1842-S 1842-U 2044-U
FS - CPI;GMPI
IC - A61M1/18 ; B01D69/08 ; B01D71/26 ; B01D71/68 ; D01F6/76
MC - A05-J06 A12-V03B A12-V03C2 A12-W11A B04-C03 J01-C03B1
M1 - [01] C316 G010 G013 G019 G100 H4 H401 H441 H5 H543 H8 K0 K4 K442 K499
M1 M121 M129 M132 M139 M141 M142 M149 M150 M280 M313 M323 M331 M340
M342 M414 M423 M430 M510 M520 M533 M540 M782 M903 M904 Q110 Q431 V742;
9809-13601-M
- [02] C316 G010 G013 G019 G100 H4 H401 H441 H5 H541 H8 K0 K4 K442 K499
M1 M121 M129 M141 M142 M149 M280 M320 M414 M423 M430 M510 M520 M533
M540 M782 M903 M904 Q110 Q431 V742; 9809-13602-M
- [03] C316 G010 G013 G019 G100 H4 H401 H441 H5 H543 H8 K0 K4 K442 K499
M1 M111 M119 M121 M129 M141 M142 M149 M280 M320 M414 M423 M430 M510
M520 M533 M540 M782 M903 M904 Q110 Q431 V742; 9809-13603-M
- [04] H7 H714 H721 J0 J011 J3 J371 M210 M212 M262 M281 M320 M416 M423
M430 M782 M903 M904 M910 Q110 Q431 V743; R00444-M R00444-Q; 0444-S
0444-U
- [05] H7 H714 H721 J0 J011 J1 J171 M210 M212 M262 M281 M320 M416 M423
M430 M782 M903 M904 M910 Q110 Q431 V743; R00446-M R00446-Q; 0446-S
0446-U
- [06] J4 J471 M280 M320 M416 M423 M430 M620 M782 M903 M904 M910 Q110
Q431 V743; R00001-M R00001-Q; 0001-S 0001-U
- [07] H7 H713 H721 J0 J011 J2 J271 M210 M211 M212 M262 M272 M281 M320
M416 M423 M430 M782 M903 M904 M910 Q110 Q431 V743; R00835-M R00835-Q;
0835-S 0835-U
- [08] H4 H401 H481 H7 H713 H721 H8 M210 M212 M272 M281 M320 M423 M430
M510 M520 M530 M540 M782 M903 M904 M910 Q110 Q431 V743; R21380-M
R21380-Q; 1842-S 1842-U
- [09] F011 F012 F423 H2 H211 H7 H713 H721 J5 J521 L9 L941 M210 M212
M273 M281 M320 M413 M423 M430 M510 M521 M530 M540 M782 M903 M904 Q110
Q431 V743; R00546-M R00546-Q; 0546-S 0546-U
- [10] H4 H402 H482 H5 H589 H8 M280 M312 M323 M332 M342 M383 M393 M423
M430 M510 M520 M530 M540 M620 M782 M903 M904 M910 Q110 Q431 V0 V743;
R02044-M; 2044-U
M6 - [11] M903 Q110 Q431 R535
PA - (ASAH) ASAHI MEDICAL CO LTD
PN - JP9323031 A 19971216 DW199809 B01D71/68 005pp
PR - JP19960162530 19960604
XA - C1998-031416
XIC - A61M-001/18 ; B01D-069/08 ; B01D-071/26 ; B01D-071/68 ; D01F-006/76
XP - N1998-076080
AB - J09323031 A polysulphone-type permselectiv hollow-thread membrane is
composed of at least 1 polysulphone type resin and hydrophilic
polymers and has a content of hydrophilic polymers soluble in
dimethylacetamide (DMAC) of 25-95 wt.% with respect to the total
content of hydrophilic polymers. The content of hydrophilic polymers

is 1-18 wt.% with respect to the total content of polymers.

- The hydrophilic polymer is polyvinylpyrrolidone. Typical polysulphone resins is e.g of formula (a). Typical hydrophilic polymers include polyvinylpyrrolidone, polyalkylene oxides, such as polyethylene glycol and polyethylene oxide, polyvinyl alcohol, polyvinyl acetate, polyacrylic acids, polyacrylamide, polyvinylamine and polystyrene sulphonic acid. The polymers usually have a molecular weight of 10-5000 multiply 10³ (most preferably 300-1200 multiply 10³). The content of hydrophilic polymers is preferably 2-12 wt.%. The content of the DMAC-soluble polymers is typically adjusted by chemical cross-linking, partial cross-linking with radiation or thermal cross-linking.
- USE - The membrane is typically used in medical separation membranes, such as dialytic, plasma separation and plasma fractionation membranes.
- ADVANTAGE - The membrane reduces leaching out and substantially reduces blood residue.
- (Dwg.0/0)

CN - 9809-13601-M 9809-13602-M 9809-13603-M R00001-M R00001-Q R00444-M
R00444-Q R00446-M R00446-Q R00546-M R00546-Q R00835-M R00835-Q
R02044-M R21380-M R21380-Q

DRL - 0001-S 0001-U 0444-S 0444-U 0446-S 0446-U 0546-S 0546-U 0835-S 0835-U
1842-S 1842-U 2044-U

IW - POLY SULPHONE TYPE HOLLOW THREAD MEMBRANE COMPOSE POLYSULPHONE RESIN
HYDROPHILIC POLYMER SOLUBLE DI METHYL ACETAMIDE

IKW - POLY SULPHONE TYPE HOLLOW THREAD MEMBRANE COMPOSE POLYSULPHONE RESIN
HYDROPHILIC POLYMER SOLUBLE DI METHYL ACETAMIDE

NC - 001

OPD - 1996-06-04

ORD - 1997-12-16

PAW - (ASAH) ASAHI MEDICAL CO LTD

TI - Poly:sulphone type hollow-thread membrane - is composed of
polysulphone resin and hydrophilic polymers soluble in
di:methyl-acetamide

A01 - [001] 018 ; D11 D10 D19 D18 D34 D76 D50 D95 F34 F61 ; M9999 M2084 ;
L9999 L2073 ; L9999 L2391 ; K9790-R ; P1490-R F61 D01 ; P1047
P0964 P1490 H0260 F34 F61 D01 ; H0293 ; S9999 S1207 S1070 ; H0260 ;

- [002] 018 ; D19 D18 D32 D76 D50 D92 F61 ; M9999 M2084 ; L9999 L2073
; L9999 L2391 ; K9790-R ; H0260 ; H0293 ; P1490-R F61 D01 ;
P1047 P0964 P1490 H0260 F34 F61 D01 ; S9999 S1207 S1070 ;

- [003] 018 ; D19 D18 D34 D76 D50 D94 F34 F61 ; M9999 M2084 ; L9999
L2073 ; L9999 L2391 ; K9790-R ; P1490-R F61 D01 ; P1047 P0964
P1490 H0260 F34 F61 D01 ; H0260 ; H0293 ; S9999 S1207 S1070 ;

- [004] 018 ; ND01 ; ND04 ; Q9999 Q8060 ; Q9999 Q8026 Q7987 ;
K9745-R ; N9999 N6177-R ; B9999 B5016-R B4977 B4740 ;

A02 - [001] 018 ; G0635 G0022 D01 D12 D10 D23 D22 D31 D41 D51 D53 D58 D75
D86 F71 ; M9999 M2084 ; L9999 L2073 ; L9999 L2391 ; K9790-R ;
H0000 ;

- [002] 018 ; R00351 G1558 D01 D23 D22 D31 D42 D50 D73 D82 F47 ; M9999
M2084 ; L9999 L2073 ; L9999 L2391 ; K9790-R ; P8004 P0975 P0964
D01 D10 D11 D50 D82 F34 ; H0000 ; P0055 ;

- [003] 018 ; M9999 M2084 ; L9999 L2073 ; L9999 L2391 ; K9790-R ;

P0975-R P0964 F34 D01 D10 ;
- [004] 018 ; M9999 M2084 ; L9999 L2073 ; L9999 L2391 ; K9790-R ;
P1707 P1694 D01 ;
- [005] 018 ; R00835 G0566 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D84
F41 F89 ; M9999 M2084 ; L9999 L2073 ; L9999 L2391 ; K9790-R ;
H0000 ;
- [006] 018 ; R00446 G0282 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53
D58 D60 D83 F36 F35 ; R00444 G0453 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51
D53 D58 D83 F70 F93 ; M9999 M2084 ; L9999 L2073 ; L9999 L2391 ;
K9790-R ; H0000 ; P0088 ; P0099 ;
- [007] 018 ; G4002 G0191 G0102 G0022 D01 D10 D12 D18 D19 D31 D51 D53
D58 D60 D76 D88 F62 ; M9999 M2084 ; L9999 L2073 ; L9999 L2391 ;
K9790-R ; H0000 ; P1741 ;
- [008] 018 ; D01 D12 D10 D53 D51 D59 D82 F08 F07 ; M9999 M2084 ;
L9999 L2073 ; L9999 L2391 ; K9790-R ; P1854 ; M9999 M2391 ;
- [009] 018 ; ND01 ; ND04 ; Q9999 Q8060 ; Q9999 Q8026 Q7987 ;
K9745-R ; N9999 N6177-R ; B9999 B5016-R B4977 B4740 ;
- [010] 018 ; B9999 B3407 B3383 B3372 ; B9999 B5630 B3510 B3372 ;
B9999 B5094 B4977 B4740 ;

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-323031

(43) 公開日 平成9年(1997)12月16日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 71/68			B 0 1 D 71/68	
A 6 1 M 1/18	5 0 0		A 6 1 M 1/18	5 0 0
B 0 1 D 69/08			B 0 1 D 69/08	
71/26			71/26	
// D 0 1 F 6/76			D 0 1 F 6/76	D
審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-162530

(22) 出願日 平成8年(1996)6月4日

(71) 出願人 000116806

旭メディカル株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目1番1号

(72) 発明者 黒田 徹

東京都千代田区内幸町1丁目1番1号 旭

メディカル株式会社内

(72) 発明者 村上 裕美

東京都千代田区内幸町1丁目1番1号 旭

メディカル株式会社内

(72) 発明者 山田 雅一

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭メ
ディカル株式会社内

(74) 代理人 弁理士 清水 猛 (外2名)

(54) 【発明の名称】 ポリスルホン系選択透過性中空糸膜

(57) 【要約】

【課題】 分画分子量がシャープで、血液適合性に優れ、かつ残血の少ないポリスルホン系選択透過性中空糸膜を提供することを目的とする。

【解決手段】 ① ポリスルホン系樹脂とポリビニルピロリドン等の親水性高分子とからなる中空糸膜であって、ジメチルアセトアミドに可溶性の親水性高分子含有量が総親水性高分子量の25～95重量%であるポリスルホン系選択透過性中空糸膜。② 親水性高分子含有量がポリマー全量の1～18重量%であること。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリスルホン系樹脂と親水性高分子とからなる中空糸膜であって、ジメチルアセトアミドに可溶性の親水性高分子含有量が総親水性高分子量の25重量%以上95重量%以下であることを特徴とする、ポリスルホン系選択透過性中空糸膜。

【請求項2】 親水性高分子含有量がポリマー全量の1～18重量%であることを特徴とする、請求項1記載のポリスルホン系選択透過性中空糸膜。

【請求項3】 親水性高分子がポリビニルピロリドンであることを特徴とする、請求項1又は2記載のポリスルホン系選択透過性中空糸膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリスルホン系樹脂及び親水性高分子からなる血液処理用の中空糸膜の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ポリスルホンの優れた生体適合性、耐熱性、耐薬品性などの特性を利用した中空糸膜が透析膜、血漿分離膜、血漿分画膜等の医療用分離膜として使用されている。しかしながら、ポリスルホンは疎水性物質であり、抗血栓性、血液適合性を付与するためにポリビニルピロリドン等の親水化高分子をブレンドした膜の研究がなされてきた。

【0003】特公平5-3331号公報には親水性高分子を熱処理または放射線処理によりポリスルホン膜中に架橋固定する方法、特開平4-300636号公報には親水性高分子が架橋されヒドロゲル状態でポリスルホン膜構造中に存在する状態で放射線架橋させた中空糸膜が夫々開示されている。しかし、これらの方法で得られる膜は、親水性高分子の溶出が無いように親水性高分子同士は強固に絡み合った状態で架橋・固定されている。ところが、こうして架橋し、不溶化すると中空糸に血液に流した後、生理的溶液で血液を回収した時に一部の中空糸に血液が残留する、いわゆる残血が発生するという問題点がある。

【0004】

*【発明が解決しようとする課題】従来法では、親水性高分子の架橋の程度が低いと溶出物が増えると考え、親水性高分子をしっかりと架橋・固定させようとしたため、溶出物を減らすことは出来たが、残血が増えるという新たな問題が発生してしまった。本発明は上記問題点を解決し、高い透水性を有するにも係わらず分画分子量がシャープで、血液適合性に優れ、かつ残血の少ないポリスルホン系選択透過性中空糸膜を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】ところが、本発明者らが鋭意検討したところ、中空糸膜中の総親水性高分子の量に対するジメチルアセトアミド（以下、DMACと略称する）可溶性の親水性高分子の量のある特定の範囲にすることにより溶出物を減らし、かつ、本発明の目的である残血性を驚くべき程に改良することに成功した。すなわち、本発明は：

① ポリスルホン系樹脂と親水性高分子とからなる中空糸膜であって、ジメチルアセトアミドに可溶性の親水性高分子含有量が総親水性高分子量の25重量%以上95重量%以下であるポリスルホン系選択透過性中空糸膜を提供する。また、

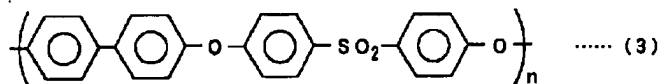
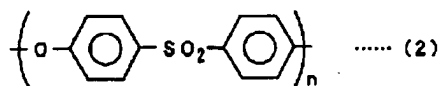
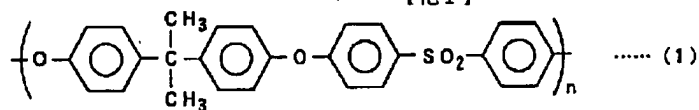
② 親水性高分子含有量がポリマー全量の1～18重量%である点にも特徴を有する。また、

③ 親水性高分子がポリビニルピロリドンである点にも特徴を有する。

【0006】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で云うポリスルホン系樹脂とは、スルホン結合を有する高分子化合物の総称であり特に制限されるものではないが、例えば、下記式（1）～式（3）のいずれかで示されるポリスルホン系樹脂が広く市販されており入手も容易なため好ましく用いられる。特に、式（1）で示す化学構造を持つポリスルホン系樹脂は、例えばアコモ・パフォーマンス・プロダクツより「ユーデル」の商品名で市販されており、重合度等によって幾つかの種類が存在するが特にこだわるものではない。

【0007】

【化1】



【0008】本発明で云う親水性高分子とは、親水性基を持つ高分子化合物の総称であり、例えばポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキシド類（例えばポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド等）、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルアミン、ポリスチレンスルホン酸等を挙げることができるが、これらの親水性高分子には、各種の分子量を持つものや置換基を導入したもの等も同様に用いることができる。中でもポリビニルピロリドン（以下、PVPと略称する）が良好に用いられる。

【0009】特に、製膜原液に添加する親水性高分子の分子量は1万～500万のものが用いられるが、分子量が大きいほど膜中への親水性高分子、特にポリビニルピロリドンの残存率が大きくなるため、分子量が大きい場合は製膜原液中の濃度が低くてもよい。好ましくは親水性高分子の分子量は10万以上200万以下、更に好ましくは30万以上120万以下を使用することが望ましい。

$$\text{DMACに可溶性の親水性高分子含有量}(\%) = \frac{(\text{DMACに不溶性の親水性高分子重量})}{1 - (\text{総親水性高分子重量})} \times 100$$

で示される。

【0012】例えば親水性高分子がポリビニルピロリドンの場合、次の方法で測定することができる。まず、総親水性高分子重量は、中空糸を元素分析法を用いて測定し、その総窒素量から中空糸単位重量当たりの値を算出することが出来る。即ち、秤量した中空糸膜約1gをDMAC50mlに入れ、25℃、5時間充分な攪拌を行うと、DMACはポリスルホンおよび3次元網目構造を有さない親水性高分子に対する溶剤であるので、架橋等によって3次元網目構造を有する親水性高分子が固形分として残る。この固形分を予め秤量したフィルターで濾過し、水洗した後105℃で16時間乾燥する。得られた固形分重量を測定することにより、中空糸単位重量当たりのDMACに不溶性の親水性高分子重量を求めることができる。これらを上記数式に代入し、DMACに可溶性の親水性高分子含有量(%)を算出することができる。

【0013】DMACに可溶性の親水性高分子含有量(%)が25重量%未満であると、親水性高分子は強固に不溶化された状態で膜中存在し、親水性高分子溶出は極めて少ないが残血がひどくなり、95重量%を越えると親水性高分子の溶出量増加が懸念される。そのため本発明の好ましい範囲は35重量%以上90重量%以下、更に好ましくは50重量%以上85重量%以下である。

【0014】本願発明の中空糸膜では、3次元網目構造を有さない、DMACに溶解する親水性高分子が或程度膜表面に存在することにより残血が減ると考えられ

*【0010】本発明において、中空糸膜製造原液に添加した親水性高分子は膜が形成される過程においてその一部が膜中に残存する。その残存率は親水性高分子の分子量や紡糸条件により変化してくるが、親水性高分子含有量がポリマー（ポリスルホン系樹脂+親水性高分子）全量の1～18重量%が良く、好ましくは2～15重量%。さらに好ましくは2～12重量%がよい。一般的に1重量%以下では、中空糸膜に十分な親水性を付与することが困難であり、また18重量%以上では製膜原液の粘性が高くなりすぎて、中空糸同士の固着が発生し好ましくない。

【0011】本発明において、DMACに可溶性の親水性高分子含有量は、総親水性高分子量の25重量%以上95重量%であることが必要である。該DMACに可溶性の親水性高分子含有量は、DMACに溶解する親水性高分子含有量の総親水性高分子量（もともと膜中に存在した親水性高分子の量）に対する割合の百分率であり、下記

【数1】

※る。すなわち、3次元網目構造を有する親水性高分子は、分子鎖の運動性が悪くなるために、血液が接触する膜表面部分の親水性高分子の殆どが3次元網目構造を有すると、血液との親和性が低下することが推測される。本発明の中空糸膜では、3次元網目構造を有さない線状の親水性高分子を或る程度含有して膜表面にも存在するため、血液との親和性が良くなり、血小板粘着および血液凝固系の活性化を抑制し、残血性が改善されるものと考えられるが詳細なメカニズムは判っていない。

【0015】本発明の膜中に存在する親水性高分子には、3次元網目構造となりDMACに不溶化した状態のものが共存する。このようなDMACに不溶な親水性高分子は、水にも不溶であり、膜からは溶出ししない。これに対して、DMACに可溶な親水性高分子は、水にも可溶性を示して膜から溶け出しやすいが、3次元網目構造を有する親水性高分子が共存すると、水に対して溶け出し難くなる。恐らく、3次元網目構造の親水性高分子と分子レベルでの絡み合いや水素結合等の相互作用があるためであろう。このようにして3次元網目構造を有さない分子鎖の運動性が良好な親水性高分子が、膜中および膜表面に溶出ししないで存在するため、残血改善が図られているものと考えられる。

【0016】ポリスルホン系樹脂および親水性高分子からなる中空糸膜の製造方法については公知の方法を用いることが出来る。例えば、ポリスルホン系樹脂および親水性高分子を下記の極性溶剤に溶解して紡糸原液を製造し、これを中空糸状の成形ノズルを経て常法に従って紡

糸し、得られた糸を凝固液中に浸漬して中空糸膜を製造すれば良い。本発明において、(親水性高分子を含めて)ポリスルホン系樹脂を溶解する有機溶剤、特に極性溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド又はジメチルアセトアミド(DMAC)等を挙げることができるが、ジメチルアセトアミドの使用が望ましい。更に、該溶剤に無機塩、例えば塩化リチウム、塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硫酸ナトリウム、塩化亜鉛等の無機酸の塩;酢酸ナトリウム、ギ酸ナトリウム等の有機酸の塩を1~8重量%程度の少量を添加しても良い。

【0017】また、凝固液としては、ポリスルホン系樹脂の非溶剤であり、極性溶剤と混じり易い液体、例えば水、食塩、界面活性剤等の電解質を挙げることができる。凝固液として水の使用が一般的である。次に、DMACに可溶性の親水性高分子含有量を総親水性高分子の25%以上95%以下に調節する方法について説明する。該方法を例示すると、化学架橋剤あるいは架橋触媒を紡糸段階あるいは後処理段階で用いる方法、放射線により部分架橋する方法、放射線により中空糸膜を滅菌させる場合にあっては架橋阻止剤(例えば、グリセリン、プロピレングリコール等)を共存させ、架橋させ過ぎない様にする方法、熱により架橋させる方法等が例示でき、これらの方法における薬品、処理条件等についてはDMACに可溶性の親水性高分子量を総親水性高分子の25%以上95%以下に調節出来る様、適宜選択出来る。

【0018】上記の放射線による架橋としては、 α 線、 β 線、 γ 線、X線、紫外線、電子線等が用いられるが、特に γ 線では浸透性が高いので単一膜だけでなく、膜集合体や膜を組み込んだモジュール状態でもポリビニルピロリドン等の親水性高分子の架橋処理が可能であり好適に用いることができる。

【0019】

【実施例】以下、実施例および参考例を用いて本発明を詳細に説明するが、これらは本発明の範囲を制限するものでない。

(参考例1) 中空糸(前駆体系)の製造: ポリスルホン樹脂(アコモ社製: P-1700)18部と親水性高分子としてのポリビニルピロリドン(BASF社製: K-90、分子量120万)5部とをジメチルアセトアミド80部に添加して、攪拌容器内50℃で8時間溶解し製膜原液を得た。50℃に保温した該原液を外径450 μ m、内径250 μ m、注入孔100 μ mの環状スリット口金から50℃に保温した中空走行部分を経て吐出部の45cm下方に設置した60℃凝固浴へと含浸させ、中空糸をカセに巻取った。

【0020】(実施例1) 参考例1で成形された中空糸を切断後、束の切断面上方から80℃の熱水シャワーを2時間かけて洗浄し、グリセリン水溶液を付着させて真

空乾燥した。さらに、該中空糸から膜面積1.6m²のモジュールを作成し、該モジュールを3lの純水で洗浄した。続いて、25kGyの γ 線を照射した。このモジュールから中空糸を取り出しDMACに可溶性の親水性高分子含有量を調べたところ51重量%であった。また、充填液中のグリセリン濃度は220ppmであった。

【0021】(実施例2) 参考例1で成形された中空糸を切断後、過硫酸アンモニウム水溶液に浸漬し、80℃で1時間加熱した。次に、束の切断上方から80℃の熱水シャワーで2時間洗浄し、グリセリン水溶液を付着させて真空乾燥した。さらに、該中空糸から膜面積1.6m²のモジュールを作成し、該モジュールをエチレンオキサイトガスで滅菌した。このモジュールから中空糸を取り出し、DMACに可溶性の親水性高分子含有量を調べたところ、29重量%であった。

【0022】(実施例3) 参考例1で成形された中空糸を切断後、pH=13の水酸化バリウム水溶液に浸漬し、90℃で4時間加熱した。次に、束の切断上方から80℃の熱水シャワーで2時間洗浄し、グリセリン水溶液を付着させて真空乾燥した。さらに、該中空糸から膜面積1.6m²のモジュールを作成し、該モジュールをエチレンオキサイトガスで滅菌した。このモジュールから中空糸を取り出し、DMACに可溶性の親水性高分子含有量を調べたところ70重量%であった。

【0023】(比較例1) 実施例1で製造されたモジュールを20Lの純水で5時間かけゆっくり洗浄した。続いて25kGyの γ 線を照射した後、このモジュールから中空糸を取り出しDMACに可溶性の親水性高分子含有量を調べたところ15重量%であった。また、充填液中のグリセリン濃度は10ppmであった。

【0024】(比較例2) 実施例1で製造されたモジュールを3Lの純水で洗浄した後、 γ 線を照射せずに中空糸を取り出しDMACに可溶性の親水性高分子含有量を調べたところ100重量%であった。

【0025】(参考例2) 中空糸膜の残血性等の試験約20kgの成犬を用い血液の体外循環を実施した。抗凝固剤はヘパリンを循環前に100単位/kg投与した。動脈より血液回路を通してモジュールに血液流量70ml/minで流し、その後静脈に戻した。循環時間は60分で、循環終了後生理食塩水により、回路およびモジュール内の血液を回収した。生理食塩水の流量は70ml/minで2分間流した。

【0026】使用したモジュールは実施例1、2および3のモジュールであり、比較として、比較例1および2のモジュールを用いた(但し、同じ製法で作成したモジュール)。血液の残留性すなわち残血性は、モジュール内の中空糸束外周を目視し、そのうち血液の残留が認められたフィラメント数を測定し、下記の評価基準に準じて評価した。また、各モジュール内の充填液中のPVP

量を測定した。その結果を表1に示す。

*【表1】

【0027】

*

<残血評価基準>

評価	内容	残血フィラメント数
I	殆どなし	10本以下
II	少しあり	10本以上 100本以下
III	やや多い	100本以上 500本以下
IV	多い	500本以上 3,000本以下
V	全面残血	3,000本以上

【0028】

※ ※【表2】

モジュール	DMAcに可溶性の親水性高分子含有量	残血評価	充満液中PVP量 (mg)
実施例1	51%	I	1.4
実施例2	29%	II	1.3
実施例3	70%	I	1.9
比較例1	15%	IV	1.2
比較例2	100%	I	12.1

実施例1～3で得られた中空糸膜は、残血が殆どなくまた、親水性高分子であるPVPの溶出も殆ど見られなかった。それに対して、比較例1の中空糸膜モジュールは残血が多く、また比較例2の中空糸膜モジュールはPVPが多量に溶出する。

★【0029】

【発明の効果】本発明によれば、ジメチルアセトアミドに可溶性の親水性高分子量のある特定の範囲にすることにより溶出物を減らし、かつ、残血性が大幅に改良されたポリスルホン系選択透過性中空糸膜となった。

★